

## **SPECIFICATION OF BRAZILIAN PATENT PI BR 8003739 OF MAY 30, 1980**

Applicant: Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia, SP, Brazil

5 Inventor: Leopoldo Hartman

Title:

### **PROCESS FOR THE EXTRACTION OF VEGETABLE OILS FOR OBTAINING FUELS**

The present invention relates to a process for obtaining fuels based on 10 vegetable oils and more particularly to a process for extracting vegetable oils using methyl or ethyl alcohol and their simultaneous solubilization in those solvents for obtaining fuels to be utilized in diesel or semidiesel and related engines.

In view of the permanent crisis of energy sources there is a continuous search for alternative sources, such as alcohol, to be used as such or admixed to 15 gasoline.

Adding alcohol to a diesel engine however would cause the need to substantially alter several parts of the engine, such as the fuel nozzles. Besides the economic performance of the engine would not be satisfactory. The sheer addition of vegetable oils to diesel oil has not produced the desired results.

20 It is known to effect the extraction of vegetable oils by employing petroleum-related products such as hexane and its homologues. Methyl or ethyl alcohol has been substituted for these petroleum-related products and it could be seen that vegetable oils may be extracted with ethyl alcohol at temperatures close to the alcohol boiling point. However, due to the low solubility of the extracted oils (with 25 the exception of castor bean seed oil) in alcohols at ambient temperature, the use of mixtures of vegetable oils and alcohol as fuel is rendered impracticable. On the other hand vegetable oils are not normally extractable with methyl alcohol since even at high temperatures the solubility of such oils remain at very low levels in this alcohol, rendering impossible to use the extract as a fuel.

30 The process of the invention has been devised to overcome these drawbacks and provide a way to extract oil from oleaginous seeds using methyl or

ethyl alcohol with the concomitant conversion of the oil into methyl or ethyl esters, such esters being soluble in the corresponding alcohols.

The main objective of the invention is to utilize the so-obtained mixtures as fuels for driving diesel or related engines.

5       The process of the invention is based on reactions known as methanolysis and ethanolysis, those being utilized to obtain methyl or ethyl esters, respectively from fatty acid glycerides. According to the present process, vegetable oils are extracted with methyl or ethyl alcohol in the presence of alkaline catalysts such as sodium hydroxide, potassium hydroxide or potassium carbonate. These catalysts  
10      facilitate the conversion of fatty acid glycerides into the corresponding esters of the above-mentioned alcohols, at temperatures below the boiling point of these alcohols.

According to one of the objectives of the invention, the fact of effecting such conversion of the glycerides into esters, simultaneously with the oil extraction  
15      phase, allows to utilize methyl alcohol as the extracting source, this not being possible if such conversion was not to occur.

Besides, in case the extraction of vegetable oils is effected with ethyl alcohol, the corresponding formation of ethyl esters of fatty acids in situ allows the extraction at lower temperatures as well as to obtain more concentrated micelles  
20      than it would be possible through a conventional extraction process.

Further, no matter the alcohol employed for extracting the vegetable oils the process of the invention allows to obtain micelles that keep homogeneous even at ambient temperature. This allows them to be used as fuel for driving internal combustion engines such as diesel and similar engines, this being one objective of  
25      the invention.

According to the inventive process, the extraction using methyl or ethyl alcohol may be performed with the aid of conventional devices that may be discontinuous, semi-continuous or continuous. The catalyst employed such as sodium or potassium hydroxide is dissolved in the available alcohol or else added

separately in various process steps as a concentrated alcoholic solution. In case potassium carbonate is used as catalyst, it may be admixed to the very oleaginous seed to be extracted in view of its low solubility in methyl as well as in ethyl alcohol. No matter the catalyst used, its amount will depend on the nature and the quality of  
5 the oleaginous seed, and should be sufficient to neutralize the acidity of the oil to be extracted besides providing a slight excess for the working of the alcoholysis reaction. Normally 0.5 wt% is used based on the oil.

Since the presence of water intervenes in the process, the seed should be previously dried so as to limit to 4% its humidity content. Further, the solvents used  
10 should be anhydrous (99.5%).

While the methanolysis carried out around the boiling temperature of the alcohol should be as complete as possible, this is not required when using ethyl esters that dissolve up to 50% of their weight in glycerides in the presence of excess alcohol. The glycerol released during such conversion remains dissolved in  
15 the excess alcohol, being itself a source of energy.

Additional conditions for the extraction of vegetable oils follow the conventional ways including the preparation of the oleaginous seeds, solvent circulation and extraction of solvents from the meal, and for this reason are not described.

20 Soaps produced during the process do not intervene in the fuel performance. However, if it is desired to operate in the absence of soaps, the cations may be precipitated by adding sulfuric acid and then separated by filtration.

#### **CLAIMS**

1. A process for the extraction of vegetable oils for obtaining fuel, based on  
25 mehanolysis or ethanolysis reactions, used to obtain methyl or ethyl esters respectively, wherein the extraction of vegetable oils from oleaginous seeds is effected simultaneously to said conversion reactions of fatty acid glycerides in conventional, discontinuous, semi continuous or continuous devices.

2. A process according to claim 1, wherein said process is carried out in the presence of alkaline catalysts such as sodium hydroxide, potassium hydroxide, potassium carbonate and others, to perform the conversion of the fatty acid glycerides into the corresponding esters of methyl and ethyl alcohols.
- 5 3. A process according to claim 1, wherein the in situ formation of fatty acid methyl esters allows that the said extraction be performed with methyl alcohol, otherwise impossible if it were not for such formation.
4. A process according to claim 1, wherein the formation of said fatty acid ethyl esters in situ allows that the said extraction be performed at lower  
10 temperatures.
5. A process according to claim 1, wherein the micelles are kept in a homogeneous state at ambient temperature, allowing them to be utilized as fuel.
6. A process according to claim 1, wherein said process comprises an initial step  
15 of drying the oleaginous seeds up to 4% humidity.
7. A process according to claim 1, wherein the soaps produced during the processing may be eliminated by a precipitation of the cations with sulfuric acid addition, the resulting salts being separated by filtration.



(19) REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL  
Ministério da Indústria e do Comércio.  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial



Int. Cl.: 3

Cl. RR.:

(51) C 11 B 1/04  
C 10 L 1/02

### PUBLICAÇÃO DE PEDIDO DE PRIVILEGIO

Número do depósito: Date do depósito:  
(11)(21) PI 8003739 (22) 30/05/80

Data da publicação:

(43) 16/02/82 (RPI Nº 591)

Data da complementação da garantia de prioridades:

Prioridade unionista:

País: Número: Data

Título:

(54) Processo de extração de óleos vegetais para obtenção de combustíveis.

Depositante:

(71) Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia. (BR/SP)

Procurador:

(74) Mercurio Marcas e Patentes Ltda.

Desdolramento:

Inventor:

(72) Leopoldo Hartman.

No caso de motores aionados a óleo diesel, ou semidiesel e semelhantes, a adição de outros combustíveis, como o álcool, por exemplo, provocaria a necessidade de alteração substancial de diversos componentes, principalmente dos injetores do combustível. Além disso, do ponto de vista econômico o rendimento do motor não atingiria níveis recomendáveis para seu funcionamento.

Assim, também se pesquisa sobre a possibilidade de se adicionar óleos vegetais ao óleo 10 diesel, substituindo parcialmente. Porém, estas pesquisas conduziram até agora, a resultados econômicos muito insatisfatórios.

A extração de óleos vegetais é efetuada comumente empregando-se derivados de petróleo, tal como hexano e seus homólogos. Já foram feitas diversas tentativas para se realizar esta extração substituindo-se estes derivados de petróleo por álcoois, tais como o álcool etílico ou metílico. Destas pesquisas pode-se verificar que realmente os óleos vegetais podem ser extraídos com álcool etílico em temperaturas próximas à do ponto de ebulição do álcool; porém com excessão do óleo de canola, estes óleos são pouco solúveis neste álcool à temperatura ambiente, o que impossibilita o uso de misturas de óleos vegetais e álcool como combustível. For outro lado, os óleos vegetais não são geralmente extraíveis com álcool metílico pois, mesmo a temperaturas elevadas, a solubilidade de tais óleos permanecem em níveis muito baixos neste álcool, também impossibilitando seu uso como motor.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção "PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS PARA OBTENÇÃO DE COMBUSTÍVEIS".

Refere-se a presente invenção a um processo para a obtenção de combustíveis na base de óleos vegetais e, mais particularmente, a um processo de extração de óleos vegetais usando-se álcool metílico ou etílico e sua simultânea solubilização nesses solventes para obtenção de combustíveis a serem utilizados em motores "diesel", "semidiesel" e outros semelhantes.

Como é de conhecimento geral, a crise mundial no setor de combustíveis, devido tanto à crise como ao alto custo de produtos derivados de petróleo, provoca a pesquisa de fontes alternativas de energia em escala cada vez maiores.

Uma das alternativas que se apresenta no momento como das mais promissoras é o uso de álcoois como fontes geradoras de energia, principalmente álcool etílico, que tem sido utilizado tanto isoladamente quanto quando misturado a outros combustíveis, tais como a gasolina, para o funcionamento de motores de combustão interna.

componentes do combustível.

Resta ainda, a alternativa de se utilizar o próprio óleo vegetal, em sua forma primitiva, como combustível. Porém, seu alto custo com relação a 5 dos derivados do petróleo torna esta aplicação anti-económica no momento.

Com o objetivo de sobrepujar as desvantagens citadas, foi concebido e concretizado um processo para a extração de óleo de sementes oleaginosas que 10 satisfaça álcool metílico ou etílico com concomitante transformação de óleo em "ésteres metílicos ou etílicos", solúveis nos correspondentes álcoois.

O objetivo principal da invenção é de utilizar es misturas assim obtidas como combustível veís para o acionamento de motores a diesel ou semelhantes.

De um modo geral, o processo da presente invenção é baseado em reações conhecidas como "metanolise" e "etanolise", reações estas que são utilizadas para se produzir ésteres metílicos ou etílicos, respectivamente a partir de glicerídeos de ácidos graxos, que encontram larga faixa de aplicação com fins industriais. De acordo com este processo, os óleos vegetais são extraídos com álcool metílico ou etílico na presença de catalisadores alcalinos, tais como hidróxido de sódio, hidróxido de potássio ou carbonato de potássio, que facilitam a transformação dos glicerídeos de ácidos graxos, que são os principais componentes de óleos vegetais, nos cor-

respondentes ésteres dos álcoois acima mencionados, em temperaturas abaixo do ponto de ebullição destes álcoois.

De acordo com um dos objetivos da presente invenção, o fato de se realizar esta transformação dos glicerídeos em ésteres, simultaneamente com a fase de extração dos óleos, permite a utilização do álcool metílico como forte extratora, o que não seria viável, como já mencionado, sem a ocorrência desta transformação.

Além disso, no caso de se realizar a extração de óleos vegetais como álcool etílico, a correspondente formação de ésteres é realizada a graxos in situ permite a extração a temperaturas muito baixas bem como obtenção de miscelas mais concentradas 15 do que o processo de extração convencional permitiria obter.

Além do mais, qualquer que seja o álcool empregado para a extração dos óleos vegetais o processo da presente invenção permite a obtenção de 20 miscelas que permanecem homogêneas mesmo à temperatura ambiente, podendo portanto serem utilizadas como combustíveis para o acionamento de motores de combustão interna, tais como diesel e semelhantes, caracterizando 25 outro dos objetivos da invenção.

De acordo com o processo da presente invenção, a extração de óleos vegetais realiza-se tanto por meio de álcool metílico como do álcool etílico pode ser efetuada em dispositivos convencionais, •

descontínuos, semi-contínuos ou contínuos. Os catalisadores usados, tais como hidróxido de sódio ou potássio são dissolvidos no álcool disponível, ou então adicionados separadamente em várias fases do processo na forma de uma solução alcoólica concentrada. No caso de se usar carbonato de potássio como catalisador, este pode ser misturado à própria semente oleaginosa a ser extraída pois apresenta uma baixa solubilidade tanto em álcool metílico como em álcool etílico. Qualquer que seja o catalisador usado, sua quantidade dependerá da natureza e da qualidade da semente oleaginosa, e deve ser suficiente para neutralizar a acidez do óleo a ser extraído além de providenciar um leve excesso para o funcionamento da alcoholise. Normalmente pode-se usar cerca de 0,5% de catalisador na base do óleo.

Como a presença de água interfere com o processo, a semente deve passar por uma fase prévia de secagem ao modo a reduzir até cerca de 4% sua umidade. Além disso, os solventes devem ser anidros (99,5%). Enquanto a metanolise conduzida ao redor da temperatura de ebulição do álcool, deve ser tão completa quanto possível, isto não é necessário no caso de formação de ésteres etílicos que dissolvem até 50% de seu peso em glicerídeos na presença do excesso do álcool. O glicerol liberado durante esta transformação permanece dissolvido no excesso do álcool sendo também fonte de energia.

As ótimas condições para se

realizar a extração dos óleos seguem as vias: «autóctones» inclusive quanto ao preparo das sementes oleaginosas, à circulação de solventes e à desolventização do farelo, o por isso não serão aqui descritas.

Os sabões produzidos durante o processo usualmente não interferem no desenrolho do cozimento. Entretanto, se sua presença for indesejável, os cátions podem ser precipitados com adição de ácido sulfúrico e, após, separados por meio de filtração.

Embora tenha sido descrito um modo preferido de realização da invenção, deve-se concretizar que diversas modificações e alterações nela introduzidas no processo, sem sair dos fundamentos da invenção, devem ser reconhecidas como dentro das reivindicações anexas.

20  
25

23003733

permite que a referida extração seja realizada com étilico o que seria inviável sem essa formulação.

4. "PROCESSO DE EXTRACAO DE ÓLEO VEGETAL PARA OBTENÇÃO DE COMBUSTÍVEIS", de acordo com OS VEGETAIS PARA OBTENÇÃO DE COMBUSTÍVEIS", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a formulação dos ditos ésteres étilicos de ácidos graxos in situ permite que a referida extração seja realizada a temperaturas mais baixas.

#### REIVINDICAÇÕES

##### 1. "PROCESSO DE EXTRACAO DE ÓLEO

OS VEGETAIS PARA OBTENÇÃO DE COMBUSTÍVEIS", baseado em reações de etanólise ou de otanólise, utilizadas para se produzir ésteres metílicos ou etílicos, respectivamente, caracterizado pelo fato de que a extração do óleos vegetais, a partir de secantes oleaginosas, é realizada simultaneamente com as ditas reações de transformação de glicerídeos de ácidos graxos em dispositivos convencionais des-10 contínuos, semi-contínuos, ou contínuos.

##### 2. "PROCESSO DE EXTRACAO DE ÓLEO

OS VEGETAIS PARA OBTENÇÃO DE COMBUSTÍVEIS", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser realizado na presença de catalisadores alcalinos, tais como hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, carbonato de potássio e outros, para efetuar a transformação dos glicerídeos de ácidos graxos nos correspondentes ésteres de ácidos metílico e etílico.

##### 3. "PROCESSO DE EXTRACAO DE ÓLEO

OS VEGETAIS PARA OBTENÇÃO DE COMBUSTÍVEIS", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a formulação dos ditos ésteres metílicos de ácidos graxos in situ

permite que a referida extração seja realizada com étilico o que seria inviável sem essa formulação.

4. "PROCESSO DE EXTRACAO DE ÓLEO VEGETAL PARA OBTENÇÃO DE COMBUSTÍVEIS", de acordo com OS VEGETAIS PARA OBTENÇÃO DE COMBUSTÍVEIS", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a formulação dos ditos ésteres étilicos de ácidos graxos in situ permite que a referida extração seja realizada a temperaturas mais baixas.

5. "PROCESSO DE EXTRACAO DE ÓLEO  
10 OS VEGETAIS PARA OBTENÇÃO DE COMBUSTÍVEIS", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as misturas permanecem homogêneas à temperatura ambiente, permitindo sua utilização como combustível.

6. "PROCESSO DE EXTRACAO DE ÓLEO  
15 OS VEGETAIS PARA OBTENÇÃO DE COMBUSTÍVEIS", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender uma fase inicial de secagem das sementes oleaginosas, até cerca de 4% de umidade.

7. "PROCESSO DE EXTRACAO DE ÓLEO  
20 OS VEGETAIS PARA OBTENÇÃO DE COMBUSTÍVEIS", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os sabões produzidos durante o processamento podem ser eliminados realizando-se uma precipitação dos cátions com amônia :c:  
ácido sulfúrico, sendo que, a seguir, os sais resultantes são separados por método de filtração.

25

## R E S U M O

Patente de Invenção de "PROCES-  
SO DE EXTRACÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS PARA OBTENÇÃO DE COMBUS-  
TÍVEIS", utilizando álcool metílico ou etílico e simultâ-  
neamente solubilizando os óleos vegetais nestes álcoois,"  
o que ocorre devido à transformação de glicerídios de áci-  
dos graxos em ésteres metílicos ou etílicos pela ação de  
catalisadores alcalinos, tais como hidróxidos de sódio, -  
de potássio ou carbonato de potássio, sendo que os éste-  
res assim obtidos são solúveis nos correspondentes álcoois  
à temperatura ambiente e podem ser usadas como combustíveis  
na forma de soluções alcoólicas, tanto isoladamente co-  
mo misturados a outros combustíveis.